

⑩ Patent Application Public notice 1970-11132
44 Public Notice Date April 22, 1970
54 TITLE Aliphatic SH - The synthetic method for anilide.
72 INVENTOR Toshizi Fukumaru
Noritaka Hanma
Tadashi Nakatani
Hideaki Fukushima
Katsuyuki Dohi
71 APPLICANT Sumitomo Chemical company

Assignee Yukio Sawaara
21 Patent 1967-568
22 Application Date December 28, 1966

Abstract Summary

- This patent is to cover the synthetic method for Aliphatic SH , anilide.
- Two reaction materials for this reaction are
 - 1) Higher fatty acid as showing the following
RCOOH : R means the saturated or unsaturated aliphatic group containing up to C₁₆ ~ C₂₅ . with/without OH group and/or with/without branch
 - 2) Aniline derivative, which is having SH group
- This reaction is the dehydrated condensation reaction with heating treatment.
- The compounds indicating in this application were synthesized by the said reaction and were newly synthesized compounds, which were not published in any manuscripts. It was also shown that this group of compounds has the prevention effect for atherosclerosis(the detail was not described).

1

2

⑨脂肪族SH-アニリドの製法

⑩特 願 昭42-568

⑪出 願 昭41(1966)12月28日

⑫發明者 福丸俊次

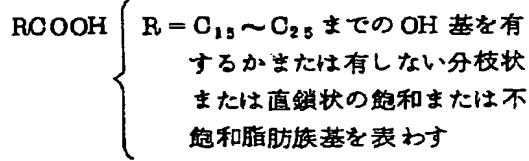
同 半間範隆
西宮市甲子園口3の28の16同 仲谷坦
豊中市曾根東町2の66同 福島英明
高槻市登美の里町18の19同 土岐克之
西宮市甲子園口2の9の7⑬出願人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5の15

代表者 長谷川周重

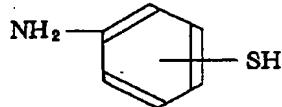
代理 弁理士 沢浦雪男

発明の詳細な説明

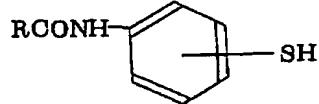
本発明は次の一般式



にて示される高級脂肪酸と次の一般式



にて示されるSH基を有するアニリン誘導体とを加熱的に脱水縮合せしむることを特徴とする次の一般式



にて示される脂肪族SH-アニリドの製法に係りその目的とする所は著効を有する動脈硬化防止剤の安価且つ工業的有利な製法を提供するにある。

本発明方法に含有される物質は、全て本発明者等に依り初めて合成された文献未記載の新規化合物であり、本アミド合物群は極めて優れた動脈硬化防止作用のあることが判明した。

脂肪酸 (RCOOH) については $R = C_{15} \sim C_{25}$ 近の OH 基を有するかまたは有しない分枝状または直鎖状の飽和および不饱和脂肪酸で下記に例示する脂肪酸を代表例とするものであるが、勿論これら以外の脂肪酸でも R の範囲に包含されるものは全て本発明方法中に含有されるべきである。飽和脂肪酸としてはバルミチン酸、ステアリン酸、

イソステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、不饱和脂肪酸としては、バルミトオレイン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、ペトロセリン酸、エライジン酸、バクセン酸、ガドレン酸、エルカ酸、

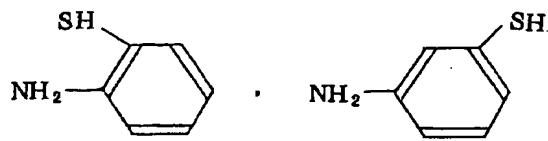
ブラシジン酸、セラコレイン酸、リノール酸、リノエライジン酸、リシノール酸、エレオステアリン酸、リノレン酸、パリナリン酸、アイコサテトラエン酸、アラキドン酸、アイコサベントエン酸、ドコサベントエン酸等の単独または混合の状態、

或は以下に記す天然油脂の加水分解酸または簡単に固体酸と液体酸とを分離した液体酸でもよい。即ち麻実油、アマニ油、エコマ油、オイチシカ油、カヤ油、クルミ油、ケシ油、サフラワ油、スイカ種油、大豆油、ヒマワリ油、ヌカ油、カポチヤ種油、コウ

リヤン油、ゴマ油、トウモロコシ油、ナタネ油、綿実油、オリーブ油、カシュー実油、ツバキ油、バッカク油、ヒマシ油、落花生油、バーム油、バーム核油、ヤシ油、牛脂、豚脂、骨油、馬油、イナゴ油、サナギ油、サメ油、イカ油、イワシ油、

サバ油、サンマ油、ニシン油、アジ油、タラ油、マス油、ボラ油、マグロ油、メヌケ油、メンヘン油、ウナギ油、カレイ油、クジラ油、肝油、残油等の脂肪酸である。

次に本反応の原料の一つであるアミンに就て説明するならば以下の如き、アミンすなわち、



$\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$ 等が本発明方法の遂行

に当たつて使用される。

次に本発明方法に含有される反応の態様を説明するならば、以下の通りである。

即ち上記脂肪酸と当モルまたは若干過剰のアニリン誘導体を加え、両者を $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 近の温度で、1時間から100時間程度加熱し、此の間副生する水を必要に応じて反応系外に駆逐しながら反応を進行せしむることが出来る。また必要に応じてオートクレーブ中高温に加熱して反応時^{*}

*間を短縮せしめ目的物を得ることも出来る。

反応終了後、反応生成物を常法通り酸洗、アルカリ洗、水洗、乾燥等の処理を行い蒸留または再結晶すれば目的物が得られるが、大抵の場合は直に蒸留精製することに依り、目的物を精製し得る。

以下実施例に就て詳細な説明を行う。

実施例 1

10gリノール酸と6g^o-アミノチオフェノールを混じ反応中副生する水を反応系外に駆逐し10ながら 180°C に24時間加熱する。反応終了後直に蒸留を行う。

b.p. $203 \sim 211^\circ\text{C} / 0.07 \text{ mmHg}$ 1.3g

元素分析 理論値(%) 分析値(%)

| | | |
|---|-------|-------|
| G | 74.38 | 74.44 |
| H | 9.62 | 9.73 |
| N | 3.61 | 3.42 |

以下表をもつて実施例を示す。

| 実施例 | 酸 | アミン部 | 反応時間 | 反応温度 | b.p. $^\circ\text{C}$ | mmHg | アミド構造 | O % | | H % | | N % | |
|-----|----------|------|------|---------------------|-----------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| | | | | | | | | 理論 | 分析 | 理論 | 分析 | 理論 | 分析 |
| 2 | リノール酸 | | 18 | 180°C | 198-204 | 0.05 | | 74.38 | 74.43 | 9.62 | 9.66 | 3.61 | 3.47 |
| 3 | | | 20 | 180°C | 200-208 | 0.05 | | 74.38 | 74.52 | 9.62 | 9.78 | 3.61 | 3.39 |
| 4 | | | 20 | 170°C | 200-205 | 0.05 | | 74.38 | 74.49 | 9.62 | 9.77 | 3.61 | 3.31 |
| 5 | オレイン酸 | | 20 | 175°C | 200-206 | 0.05 | | 73.99 | 74.10 | 10.09 | 10.23 | 3.60 | 3.40 |
| 6 | イソステアリン酸 | | 20 | 150°C | 200-211 | 0.05 | | 73.61 | 73.81 | 10.55 | 10.76 | 3.58 | 3.52 |
| 7 | リノレン酸 | | 20 | 170°C | 201-208 | 0.05 | | 74.76 | 74.92 | 9.15 | 9.33 | 3.63 | 3.41 |

| 実施例 | 酸 | アミン部 | 反応時間 | 反応温度 | b.p.°C | mmHg | アミド構造 |
|-----|----------|----------------------------|------|------|---------|------|-------------------------------------|
| 8 | 大豆油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 170 | 188-211 | 0.06 | 大豆油 <chem>CONH-c1ccccc1S</chem> |
| 9 | サフラワ油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 170 | 190-209 | 0.05 | サフラワ油 <chem>CONH-c1ccccc1S</chem> |
| 10 | ゴマ油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 170 | 196-210 | 0.05 | ゴマ油 <chem>CONH-c1ccccc1S</chem> |
| 11 | ヒマシ油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 170 | 195-208 | 0.06 | ヒマシ油 <chem>CONH-c1ccccc1S</chem> |
| 12 | 綿実油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 170 | 200-213 | 0.06 | 綿実油 <chem>OONH-c1ccccc1S</chem> |
| 13 | 糠油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 165 | 193-208 | 0.05 | 糠油 <chem>OONH-c1ccccc1S</chem> |
| 14 | ヒマワリ油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 165 | 198-211 | 0.04 | ヒマワリ油 <chem>CONH-c1ccccc1S</chem> |
| 15 | アマニ油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 170 | 195-208 | 0.03 | アマニ油 <chem>OONH-c1ccccc1S</chem> |
| 16 | トウモロコシ油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 160 | 196-217 | 0.05 | トウモロコシ油 <chem>OONH-c1ccccc1S</chem> |
| 17 | ナタネ油酸 | <chem>H2N-c1ccccc1S</chem> | 20 | 170 | 196-216 | 0.05 | ナタネ油 <chem>CONH-c1ccccc1S</chem> |

| 実施例 | 酸 | アミン部 | 反応時間 | 反応温度 | b.p. °C | mmHg | アミド構造 |
|-----|----------|------|------|------|---------|------|--------------|
| 18 | オリーブ油 酸 | | 20 | 170 | 199-213 | 0.04 | オリーブ油 CONH |
| 19 | イカ油酸 | | 20 | 160 | 188-219 | 0.05 | イカ油 CONH |
| 20 | イワシ油 酸 | | 20 | 170 | 194-217 | 0.05 | イワシ油 CONH |
| 21 | サバ油酸 | | 18 | 170 | 188-217 | 0.06 | サバ油 CONH |
| 22 | サンマ油 酸 | | 18 | 175 | 193-211 | 0.07 | サンマ油 CONH |
| 23 | ニシン油 酸 | | 20 | 175 | 184-213 | 0.06 | ニシン油 CONH |
| 24 | アジ油酸 | | 20 | 170 | 188-218 | 0.05 | アジ油 CONH |
| 25 | タラ油酸 | | 20 | 170 | 190-215 | 0.07 | タラ油 CONH |
| 26 | マグロ油 酸 | | 18 | 170 | 188-208 | 0.05 | マグロ油 CONH |
| 27 | メンヘーデン油酸 | | 18 | 170 | 190-210 | 0.05 | メンヘーデン油 CONH |
| 28 | カレイ油 酸 | | 20 | 170 | 196-213 | 0.06 | カレイ油 CONH |

9

10

| | | | | | | | |
|----|------------|--|----|-----|---------|------|------------|
| 29 | メヌケ 油 酸 | | 18 | 170 | 196-218 | 0.06 | メヌケ 油 CONH |
| 30 | クジラ 油 酸 | | 20 | 165 | 188-215 | 0.05 | クジラ 油 CONH |
| 31 | 残油酸 | | 20 | 160 | 198-218 | 0.06 | 残 油 CONH |

特許請求の範囲

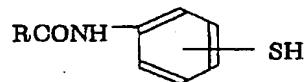
1 一般式



(R = C₁₅~C₂₅までのOH基を有するかまたは有しない分枝状または直鎖状の飽和または不飽和脂肪族基を表わす)にて示される高級脂肪酸と次の一般式

にて示されるSH基を有するアニリン誘導体とを加熱的に脱水縮合せしむることを特徴とする次の

15 一般式



20 にて示される脂肪族SH-アニリドの製法。

